

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 04/08528

REC'D 01 OCT 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 103 34 753.4

Anmeldetag: 30. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Construction Research & Technology GmbH,
83308 Trostberg/DE

Bezeichnung: Selbstvernetzende hochmolekulare Polyurethan-
Dispersion

IPC: C 08 G, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 2. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schmidt C.

Construction Research &
Technology GmbH
83308 Trostberg

Trostberg, 24. Juli 2003

Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT/Dr.Schm-ml

DCC 22

Selbstvernetzende hochmolekulare Polyurethan-Dispersion

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Diolen und Triolen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Für viele bauchemische Anwendungen sind Bindemittel von Interesse, bei denen eine Kombination aus physikalischer und chemischer Trocknung genutzt werden kann, wie bspw. die Alkydharze.

Die Alkydharze bilden auf Grund ihrer Vielseitigkeit und universellen Anwendbarkeit die heute zweifelsfrei bedeutendste Gruppe synthetischer Lackbindemittel. Alkydharze stellen öl- bzw. fettsäuremodifizierte Polykondensate bzw. Polyester aus Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäure-Anhydriden und Polyalkoholen dar. Die Variationsmöglichkeit von Alkydharzen hinsichtlich Aufbau und Zusammensetzung sind außerordentlich groß.

Als Rohstoffe können natürliche Triglyceride (Öle, Fette) oder definierte synthetische Fettsäuren eingesetzt werden. Das Eigenschafts-Profil der Alkydharze hängt von der Art und Menge der enthaltenen langkettigen Fettsäuren bzw. Öle ab. Je nach Grad der Ungesättigtheit unterscheidet man zwischen trocknenden, halb-trocknenden und nicht-trocknenden Fettsäuren bzw. Ölen. Je nach Gehalt an Ölen unterscheidet man zwischen kurzöligen, mittelöligen und langöligen Alkydharzen.

Die Filmbildung von trocknenden Alkydharzen beruht auf einer Erhöhung der Molekular-Masse durch eine chemische Vernetzung der ungesättigten Fettsäuren. Diese Polymerisation wird durch Autooxidations-Vorgänge eingeleitet (sog. Autoxypolymerisation). Zur katalytischen Beschleunigung der autoxidativen Trocknung und Filmbildung werden den Alkydharzen i.a. Aktiv- und Hilfs-Trockenstoffe bzw. Siccative zugesetzt, bei denen es sich um Metallsalze organischer Säuren handelt.

Eine weitere Bereicherung erhielten die Alkydharze durch die Modifizierung mit anderen Komponenten wie Styrol, Polyisocyanaten, Phenolharzen, Epoxiden, Siliconen. Bei der Herstellung von

Urethan-Alkydharzen bzw. Urethan-Alkyden werden hydroxylgruppenhaltige, langölige Alkydharze mit Polyisocyanaten in geeigneten organischen Solventien umgesetzt, bis keine freien Isocyanat-Gruppen mehr vorhanden sind ($\text{NCO/OH} \approx 0.95$). Diese lösemittelhaltigen Urethan-Alkyde sind insbesondere für hochwertige Beschichtungen, Grundierungen, Lacke, Versiegelungen geeignet und zeichnen sich durch rasche Trocknung, hohe Härte, ausgezeichnete mechanische Widerstandsfähigkeit, sehr gute Abriebfestigkeit, hohe Wasserfestigkeit, verbesserte Chemikalienbeständigkeit aus.

Auf Grund der Umwelt-Belastung durch Lösemittel-Emissionen und im Hinblick auf die Einhaltung bestehender Emissions-Richtlinien wurden in den letzten Jahren erhebliche Anstrengungen zur Entwicklung von wasserverdünnbaren Bindemitteln für Lacke und Beschichtungen mit einem möglichst geringen Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) unternommen.

Fettsäuremodifizierte, oxidativ trocknende Polyurethan-Dispersionen stellen synergistische Kombinationen aus Alkydharzen und Polyurethan-Harzen dar, die das exzellente Eigenschafts-Profil beider Typen von Polymeren in sich vereinigen. Diese selbstvernetzenden wäßrigen Polyurethan-Dispersionen können lösungsmittelfrei (zero VOC) oder lösungsmittelarm (low VOC) hergestellt werden und sind demgemäß deutlich umweltfreundlicher als konventionelle lösemittelhaltige Urethan-Alkyde. Je nach Anforderungs-Profil können einkomponentige oder zweikomponentige Systeme eingesetzt werden. Die Performance der aus oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersionen hergestellten Lacke und Beschichtungen ist für viele Anwendungszwecke geeignet.

Die Herstellung von fettsäuremodifizierten und oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersionen und deren Anwendung in Einkomponenten- und Zweikomponenten-Systemen ist bekannt.

In der EP-A 379 007 werden Polyurethan-Dispersionen auf Basis von oxidativ trocknenden Alkyd-Harzen beschrieben. Mit Ausnahme der relativ langsamen Trocknung zeichnen sich diese Bindemittel durch ein hohes

Eigenschafts-Niveau aus. Gemäß der EP-A 451 647 werden Polyurethan-Dispersionen auf Basis von oxidativ trocknenden Alkyd-Harzen offenbart, die bedingt durch den hohen Lösemittel-Gehalt, der hohen Viskosität und der hohen Ladung Nachteile aufweisen. Entsprechend dem Verfahren gemäß EP-A 640 632 und der EP-A 647 665 werden trocknende Öle mit Polyolen zu Monoglyceriden umgeestert und zur Herstellung von oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersionen verwendet.

Aus der EP-A 729 991 sind hydroxylgruppenhaltige Polyurethan-Dispersionen auf Basis von oxidativ trocknenden Alkydharzen bekannt, die zur Herstellung von einkomponentigen oder zweikomponentigen Beschichtungsmitteln geeignet sind. Diese Bindemittel zeigen jedoch nur bei zweikomponentiger Verarbeitung in Verbindung mit Härtern gute Ergebnisse.

In der DE-OS 36 30 422 wird die Umsetzung teilepoxidierte trocknender Öle mit Polyolen und deren Verwendung zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen beschrieben. Diese Polyurethan-Dispersionen besitzen nur geringe Trocknungs-Fähigkeiten. Die DE-OS 42 37 965 offenbart hydrierte Dimerfettsäuren bzw. Dimerdiole zur Herstellung von Polyurethan-Dispersionen, die in Kombination mit Härtern unter Einbrenn-Bedingungen verarbeitet werden. Gemäß der DE-OS 44 45 199 werden Polyurethan-Dispersionen auf Basis von fettsäuremodifizierten und oxidativ trocknenden Polyhydroxypolyesteramiden und Polyurethan-Prepolymeren hergestellt.

Schließlich sind aus der EP-A 444 454 lufttrocknende Polyurethanharze bekannt, die durch Umsetzung von Isocyanaten mit Polyolen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, sowie mit niedermolekularen Polyolen und Carboxylgruppen-haltigen Polyolen hergestellt wurden. Die Polyurethanharze weisen eine Molekular-Masse von ca. 1 600 bis 30 000 Dalton auf. Diese Systeme benötigen zur Stabilisierung einen vergleichsweise hohen Gehalt an internen Emulgatoren. Außerdem erfolgt die Filmbildung ausschließlich durch chemische Trocknung (oxidative Trocknung).

Für die Herstellung von fettsäuremodifizierten, oxidativ trocknenden Polyurethan-Dispersionen werden kurz- bis mittelölige Alkydharze verwendet, die terminale und gegenüber Polyisocyanaten reaktive Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Die Alkydharze werden in reiner Form oder als Lösungen in organischen Solventien eingesetzt. Zudem können die Alkydharze mit ionischen oder nicht-ionischen internen Emulgatoren ausgerüstet sein. Zur Erhöhung der anfänglichen Chemikalien-Resistenz (pre-crosslinking) der aus den Polyurethan-Dispersionen hergestellten Beschichtungen werden häufig lufttrocknende Alkydharze mit einer Hydroxyl-Funktionalität $F > 2$ eingesetzt. Neben den Alkydharzen können noch weitere polymere Polyole im Polyurethan-Gerüst (polyurethane backbone) enthalten sein. Bei der Auftrocknung findet in Gegenwart von Luftsauerstoff und Siccativen eine Vernetzung der fettsäuremodifizierten Polyurethan- oder Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere statt (post-crosslinking).

Als mögliche Synthese-Variationen kommen der Prepolymer Mixing Process (low VOC), der Solvent Process (zero VOC) oder Kombinationen dieser Verfahren in Frage. Bei der Synthese der Polyurethan-Prepolymere wird zumeist eine Funktionalität $F < 2.5$ angestrebt, um eine Gelierung zu vermeiden und um die Viskosität niedrig zu halten bzw. die Löslichkeit des Prepolymers in den verwendeten Solventien aufrecht zu erhalten.

Die Synthese dieser oxidativ trocknenden alkydharzmodifizierten Polyurethan-Dispersionen ist mit verschiedenen Problemen verbunden. Bei Verwendung des Prepolymer Mixing Process werden große Mengen an internen Emulgatoren sowie Solventien benötigt. Verantwortlich dafür sind die hohe Viskosität der Polyurethan-Prepolymere und die Hydrophobie der Alkydharze. Diese Problematik wird zumeist dadurch umgangen, daß die Synthese mit Hilfe des Solvent Process oder Kombinationen aus Prepolymer Mixing Process und Solvent Process durchgeführt wird. Diese Verfahren sind deutlich aufwendiger und kostenintensiver als der Prepolymer Mixing Process, da das zur Herstellung der Polyurethan-Dispersion benötigte Solvens nach erfolgter Synthese durch Destillation entfernt werden muß. Der im Vergleich mit konventionellen Urethan-Alkydharzen meist

geringere Anteil an ungesättigten Fettsäuren verursacht zudem eine langsamere Trocknung.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, eine selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Diolen und/oder Triolen zu entwickeln, die sich gegenüber dem bekannten Stand der Technik durch eine vereinfachte Synthese-Methodik bei gleichzeitig verbesserten Eigenschaften auszeichnet.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Polyurethan-Dispersion die Umsetzungskomponenten

(A) 4 bis 30 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente bestehend aus mindestens einem ungesättigten Fettsäure-Derivat bzw. Fettsäureepoxyester mit zwei oder drei reaktiven Hydroxyl-Gruppen

(B) 2 bis 11 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus

(i) 0 bis 1,5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekular-Masse von 60 bis 150 Dalton

(ii) 0,8 bis 6 Gew.-% eines höhermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekular-Masse von 500 bis 4 000 Dalton

(iii) 1,2 bis 3,5 Gew.-% eines anionisch modifizierten Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen

(C) 8 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Derivat mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen

- (D) 0 bis 10 Gew.-% einer Solvens-Komponente bestehend aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten oder mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens
- (E) 0,5 bis 3 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente bestehend aus einer Base auf Basis eines Amins oder Hydroxids
- (F) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Siccativ-Komponente aus mindestens einem wasseremulgierbaren Aktiv- oder Hilfstrockenstoff
- (G) 0,5 bis 3 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren reaktiven Amino-Gruppen sowie als Rest Wasser enthält.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion relativ einfach herstellbar ist und durch den hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren auch bei niedriger Dosierung bzw. hohem NCO/OH-Verhältnis ein hohes Trocknungsvermögen gewährleistet. Außerdem kann bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion aufgrund der niedrigen Viskosität der Polyurethan-Prepolymeren der Gehalt an internen Emulgatoren und Solventien im Vergleich zu konventionellen lösemittelarmen Produkten niedrig gehalten werden.

Die zur oxidativen Trocknung befähigte Komponente (A) mit einem Anteil von 4 bis 30 Gew.-% besteht aus mindestens einem ungesättigten Fettsäure-Derivat mit zwei oder drei gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen, hergestellt aus ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen oder aromatischen Epoxid-Harzen bzw. Polyepoxiden mit zwei oder drei gegenüber Fettsäuren reaktiven Epoxid-Gruppen. Diese Fettsäure-Derivate bzw. Fettsäureepoxyester werden bspw. durch stöchiometrische Umsetzung von maximal dreifach ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen oder aromatischen Epoxid-Harzen bzw. Polyepoxiden bei Temperaturen von mindestens 140 °C unter Katalyse mit Tetraalkylammoniumhalogeniden erhalten. Bei dieser Umsetzung bzw. Additions-Reaktion reagieren die Carboxyl-Gruppen der ungesättigten Fettsäuren mit den Epoxid-Gruppen der Epoxid-Harze unter Bildung von

fettsäuremodifizierten und niedermolekularen Polyolen. Die Komponente (A) besitzt vorzugsweise eine Iod-Zahl von 100 bis 150 $\text{g I}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$, eine Hydroxyl-Zahl von 120 bis 150 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, eine Säure-Zahl von 1 bis 5 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und eine Viskosität von 2 500 bis 25 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (20 °C).

Die Bezeichnung "ungesättigte Fettsäuren" bezieht sich auf handelsübliche Gemische aus überwiegend mehrfach ungesättigten Fettsäuren, die durch Verseifung und Raffination aus trocknenden Ölen gewonnen werden können. Trocknende Öle stellen natürlich vorkommende Fette und Öle dar, die einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren im Triglycerid-Verbund aufweisen. Ein hohes Trocknungsvermögen gewährleisten ungesättigte Fettsäuren mit einem hohen Anteil an Monocarbonsäuren mit 18 Kohlenstoff-Atomen und 2 oder 3 Doppelbindungen pro Molekül, wie Linol-Säure (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure). Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Leinöl-Fettsäure, Conophoröl-Fettsäure, Lallmantiaöl-Fettsäure, Stillingiaöl-Fettsäure, Sojaöl-Fettsäure, Saffloröl-Fettsäure, Konjuen-Fettsäuren, Ricinen-Fettsäuren, bevorzugt jedoch Leinöl-Fettsäure mit einer Säure-Zahl von 198 bis 202 $\text{mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und einer Iod-Zahl von 170 bis 190 $\text{g I}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$.

Epoxid-Harze bzw. Polyepoxide werden durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Polyalkoholen oder Polyaminen mit aktiven Wasserstoffatomen oder durch Epoxidierung von ungesättigten Verbindungen erhalten. Geeignete Polyepoxide sind beispielsweise die durch Umsetzung mit Epichlorhydrin erhaltenen polyfunktionellen Glycidyl-Derivate von 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Phenol-Formaldehyd-Kondensate vom Novolak-Typ, 1,4-Butandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), Aminobenzol, 4-Amino-phenol, 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin (Isocyanursäure). Unter Glycidyl-Derivaten werden dabei Epoxid-Harze

bzw. Polyepoxide verstanden. Bevorzugt werden Polyepoxide mit einer Epoxid-Zahl größer als $0.5 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ eingesetzt.

Besonders geeignet sind Polyepoxide auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F wie Bisphenol-A-diglycidylether und Bisphenol-F-diglycidylether für oxidativ trocknende Diole sowie Polyepoxide auf Basis von 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin wie Isocyanursäure-tris-(2,3-epoxypropyl)-ester bzw. 1,3,5-Tris-(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-trihydrotriazin-2,4,6-trion für oxidativ trocknende Triole. Die Chemie der Epoxid-Harze wird in dem Handbuch "Chemistry And Technology Of Epoxy Resins" von B. Ellis (Editor), Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993 im Detail beschrieben.

Bei der Komponente (B) mit einem Anteil von 2 bis 11 Gew.-% handelt es sich um Kombinationen von niedermolekularen, höhermolekularen und dispergierenden Polyolen.

Die Komponente (B) (i) mit einem Anteil von 0 bis 1,5 Gew.-% besteht aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit einer Molekular-Masse von 60 bis 150 Dalton, insbesondere 90 bis 140 Dalton, sowie zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen. Als geeignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol), 1,2-Propandiol (1,2-Propylenglykol), 1,3-Propandiol (1,3-Propylenglykol), 1,4-Butandiol (1,4-Butylenglykol), 1,6-Hexandiol (1,6-Hexamethylenglykol), 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan (Cyclohexandimethanol), 1,2,3-Propantriol (Glycerol), 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol (Trimethylolpropan), 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol (Trimethylolpropan), 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (Pentaerythrit) eingesetzt werden.

Die Komponente (B) (ii) mit einem Anteil von 0,8 bis 6 Gew.-% besteht aus mindestens einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven OH-Gruppen und einer Molekular-Masse von 500 bis 4 000 Dalton, bevorzugt jedoch mit einer

Molekular-Masse von 1 000 bis 2 000 Dalton. Als geeignete höhermolekulare polymere Polyole können beispielsweise handelsübliche Polyalkylenglykole (z.B. Voranol-Typen der Fa. Dow Chemical, PolyTHF-Typen der Fa. BASF), aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole (z.B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica), Polycaprolacton-Polyole (z.B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interlox), Polycarbonat-Polyole (z.B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) eingesetzt werden. Die Bezeichnung Polyalkylenglykole bezieht sich insbesondere auf Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, gemischte Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie auf Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane. Vorzugsweise werden lineare bzw. difunktionelle Polypropylenglykole eingesetzt.

Die Komponente (B) (iii) mit einem Anteil von 1,2 bis 3,5 Gew.-% und einer bevorzugten Molekular-Masse von 100 bis 200 Dalton besteht aus mindestens einem anionisch modifizierbarem Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Aminen oder anderen geeigneten Basen ganz oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können. Als dispergierende Polyole können Bishydroxyalkancarbonsäuren wie beispielsweise Dimethylolessigsäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure eingesetzt werden, bevorzugt jedoch wird Dimethylolpropionsäure bzw. 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt) verwendet. Die Reaktivität der Carboxyl-Gruppen gegenüber den Polyisocyanaten kann bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen vernachlässigt werden.

Die Komponente (C) mit einem Anteil von 8 bis 25 Gew.-% besteht aus mindestens einem Polyisocyanat mit zwei oder mehreren aliphatisch oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Geeignete aliphatische Polyisocyanate sind beispielsweise 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanato-methyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-

methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aliphatischen Polyisocyanate. Geeignete aromatische Polyisocyanate sind beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen.

Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit Polyetheralkoholen oder durch Umsetzung von Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) mit Trimethylolpropan zugänglich sind.

Die Solvens-Komponente (D) mit einem Anteil von 0 bis 10 Gew.-% besteht aus mindestens einem, gegenüber Polyisocyanaten inerten und mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens, das nach der Herstellung in der Polyurethan-Dispersion verbleibt oder durch Destillation ganz oder teilweise entfernt wird. Geeignete Solventien sind beispielsweise hochsiedende Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon, Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM® der Fa. Dow), niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton, Butanon oder beliebige Gemische daraus. Bevorzugt werden hochsiedende Solventien wie N-Methyl-pyrrolidon und Dipropylenglykoldimethylether, die nach der Herstellung in der Dispersion verbleiben und als Koaleszenz-Hilfsmittel fungieren.

Die Neutralisations-Komponente (E) mit einem Anteil von 0,5 bis 3 Gew.-% besteht aus mindestens einem Amin oder anderen geeigneten Basen, wie z. B. Hydroxiden, die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen dienen. Geeignete Basen sind beispielsweise Ammoniak und tertiäre Amine wie Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, N-Methyl-morpholin, Triethanolamin, Triethylamin, Triisopropylamin bzw. Gemische dieser Basen. Bevorzugt werden Basen wie Ammoniak, Triethylamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin eingesetzt. Ebenfalls geeignet sind Basen auf Basis von Alkalihydroxiden, wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Mit den bevorzugten Basen wird vor oder während der Dispergierung eine Neutralisation bzw. anionische Modifizierung der Polyurethan-Prepolymere vorgenommen. Die Carboxyl-Gruppen der Polyurethan-Prepolymere werden dabei in Carboxylat-Gruppen überführt. Die Neutralisations-Komponente (E) wird hierbei vorzugsweise in einer solchen Menge verwendet, daß der Neutralisationsgrad bei 80 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise jedoch bei 90 bis 100 Equivalent-%, bezogen auf die enthaltenen freien Carboxyl-Gruppen liegt.

Die Siccativ-Komponente (F) mit einem Anteil von 0 bis 0,5 Gew.-% besteht aus Gemischen von wasseremulgierbaren Aktiv- und Hilfs-Trockenstoffen. Bei diesen Siccativen bzw. Trockenstoffen handelt es sich in der Regel um organometallische und in aliphatischen oder aromatischen Solventien gelöste Metallseifen oder um konventionelle Metallsalze. Trockenstoffe als Katalysatoren beschleunigen den Zerfall der in Anwesenheit von Sauerstoff intermediär gebildeten Peroxide und damit die oxidative Trocknung bzw. Vernetzung. Aktiv-Trockenstoffe basieren auf Metallen mit mehreren Oxidations-Stufen, die Redox-Reaktionen zugänglich sind, wie z.B. Kobalt, Mangan. Hilfstrockenstoffe haben nur in Kombination mit Aktiv-Trockenstoffen eine trocknungsfördernde Wirkung und basieren auf Metallen mit nur einer Oxidations-Stufe, wie z.B. Barium, Calcium, Zink. Bevorzugt werden wasseremulgierbare Aktiv- und Hilfstrockenstoffe oder wasseremulgierbare Kombinationstrockner eingesetzt, wie z. B. Trockner auf Basis von Kobalt, Mangan, Barium, Zink, Calcium.

Die Polyamin-Komponente (G) mit einem Anteil von 0,5 bis 3 Gew.-% besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Geeignete Amine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle Polyamine, wie z.B. Ethylendiamin, eingesetzt. Mit der Polyamin-Komponente (G) wird eine Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymere vorgenommen. Die Isocyanat-Gruppen der Polyurethan-Prepolymere werden dabei in Harnstoff-Gruppen überführt. Der über diese Polyamine hergestellte Kettenverlängerungs-Grad liegt vorzugsweise bei 50 bis 100 Equivalent-%, insbesondere jedoch bei 70 bis 100 Equivalent-%, bezogen auf die enthaltenen freien Isocyanat-Gruppen des Prepolymers. Die restlichen Isocyanat-Gruppen der Polyurethan-Prepolymere werden bei der Reaktion mit Wasser ebenfalls in Harnstoff-Gruppen oder gegebenenfalls in Allophanat- oder Biuret-Gruppen überführt.

Die bevorzugte Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion besteht aus 12 bis 20 Gew.-% der Komponente (A), 0,4 bis 1 Gew.-% der Komponente (B) (i), 1,6 bis 5 Gew.-% der Komponente (B) (ii), 1,6 bis 3 Gew.-% der Komponente (B) (iii), 12 bis 20 Gew.-% der Komponente (C), 7 bis 9 Gew.-% der Komponente (D), 1 bis 2 Gew.-% der Komponente (E), 0,1 bis 0,5 Gew.-% der Komponente (F), 1 bis 2 Gew.-% der Komponente (G) sowie als Rest Wasser.

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion kann in weiten Grenzen variieren. Er beträgt insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-%, wobei das Polyurethan-Harz üblicherweise eine Molekular-Masse von 50 000 bis 100 000 Dalton aufweist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion ist relativ unproblematisch und kann nach den üblichen Methoden und mit den gängigen Apparaturen erfolgen.

Die Synthese von Polyurethan-Dispersionen wird in vielen Veröffentlichungen im Detail beschrieben, z.B. J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp "Wäßrige Polyurethan-Dispersionen", Firmenschrift, Bayer AG; R. Arnoldus, "Water-based Urethane Dispersions" in "Waterborne Coatings", S. 179 - 198, Elsevier, London 1990.

Mit den Komponenten (A) bis (C) wird in Reaktionsstufe a) gemäß den in der Polyurethan-Chemie üblichen Verfahren ein Polyurethan-Prepolymer mit terminalen Isocyanat-Gruppen und lateralen Carboxyl-Gruppen hergestellt, das ggf. zur Verringerung der Viskosität eine geeignete Solvens-Komponente (D) enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten (A), (B) und ggf. (D) homogenisiert anschließend mit der Komponente (C) umgesetzt. Dazu kann entweder die Komponente (C) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Gemisch aus den Komponenten (A), (B) und ggf. (D) zugesetzt bzw. zudosiert werden oder alternativ dazu das Gemisch der Komponenten (A), (B) und ggf. (D) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (C) zugesetzt bzw. zudosiert werden. Das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) (Polyole) und (C) (Polyisocyanate) liegt im Bereich 1,2 bis 2,0, bevorzugt jedoch im Bereich von 1,4 bis 1,8. Der Reaktionsansatz wird unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten NCO-Gehaltes bei 60 bis 120 °C, bevorzugt jedoch bei 80 bis 100 °C, gerührt.

Die Umsetzung a) der Komponenten (A) bis (C) ggf. in Gegenwart der Komponente (D) kann in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf den Reaktionsansatz.

Gebäuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an ~~Polyisocyanate sind beispielsweise~~ Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

Im Anschluß an die Reaktionsstufe a) läßt man das Prepolymer in Stufe b) mit der Neutralisations-Komponente (E) und der Siccativ-Komponente (F) reagieren, wobei die für die Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion notwendige anionische Modifizierung erreicht wird. Die Neutralisations-Komponente (E) wird entweder vor der Dispergierung in das Prepolymer eingemischt (direkte Neutralisation) oder in der wäßrigen Phase vorgelegt (indirekte Neutralisation). Die Siccativ-Komponente (F) kann ebenfalls vor der Dispergierung in das Prepolymer eingemischt oder in der wäßrigen Phase vorgelegt werden.

Im Anschluß an die Reaktionsstufe b) wird das Prepolymer gemäß Stufe c) in Wasser dispergiert und durch Umsetzung mit der Kettenverlängerungs-Komponente (G) die hochmolekulare Polyurethan-Dispersion aufgebaut. Bei der Dispergierung wird das Polyurethan-Prepolymer in die wäßrige Phase übergeführt und bildet dabei eine Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, daß neben dispergierten Komponenten auch gelöste Komponenten enthalten sind.

Für die Überführung des Polyurethan-Prepolymers in die wäßrige Phase kann alternativ das Prepolymer in die wäßrige Phase oder die wäßrige Phase in das Prepolymer eingerührt werden.

Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der Polyurethan-Prepolymere können ggf. auch externe ionische und nicht-ionische Emulgatoren, wie z. B. ethoxyliertes Nonylphenol, zugesetzt werden.

Bei der Kettenverlängerung wird die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion mit der Kettenverlängerungs-Komponente (G) umgesetzt, die reaktive Amino-Gruppen aufweist und mit Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher reagiert als Wasser. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekular-Masse und zur Bildung einer hochmolekularen Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion bzw. der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersion.

Die ggf. enthaltene Solvens-Komponente verbleibt nach der Herstellung in der Dispersion (Prepolymer Mixing Process) oder wird durch Destillation ganz oder teilweise entfernt (Solvent Process oder Kombination Solvent Process/Prepolymer Mixing Process). Eine nachträgliche Entfernung des Solvens durch reguläre oder azeotrope Destillation oder aber durch Anlegen eines Inertgasstromes erfolgt nur bei besonders hohen Anforderungen in Bezug auf den Rest-Gehalt an organischen Solventien. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersion wird der Prepolymer Mixing Process bevorzugt.

Die erfindungsgemäß oxidativ trocknende, selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion kann als wesentliches oder alleiniges Bindemittel für hochwertige wäßrige Lacke und Beschichtungen eingesetzt werden. Diesen Lacken und Beschichtungen können außerdem die aus der Lacktechnologie hinreichend bekannten Additive zur Herstellung und Lagerungsstabilisierung, für die Filmbildung, für die Filmbeschaffenheit und für die Lackverarbeitung zugesetzt werden. Diese Additive können bereits während der Synthese der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersion zugesetzt werden, falls das Herstellungs-Verfahren dadurch nicht beeinträchtigt wird. Die auf Basis der selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersion hergestellten einkomponentigen Lacke und Beschichtungen eignen sich für für alle Anwendungsgebiete, die ein hohes Anforderungs-Profil beinhalten, wie z. B. die Lackierung und Beschichtung der Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie Beton, Gips, Zement; Holz und Holzwerkstoffen wie Spanplatten, Holzfaserplatten, Papier; Metall; Kunststoffe. Bei diesen Lacken und Beschichtungen handelt es sich um pigmentierte oder transparente Decklacke, Füller, Grundierungen, Versiegelungen für vorwiegend bauchemische Anwendungen. Die Applikation der hergestellten Lacke und Beschichtungen erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden wie z. B. Fluten, Gießen, Rakeln, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Wäßrige Lacke und Beschichtungen auf Basis der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersion trocknen bei Raumtemperatur, bei forcierter Wärmetrockung oder unter Einbrenn-Bedingungen zu

glänzenden, harten und klaren Überzügen. Die Trocknung bei Raumtemperatur erfolgt je nach Substrat innerhalb von 2 bis 3 Stunden.

Darüber hinaus eignet sich die erfindungsgemäße Polyurethan-Dispersion auch hervorragend als einkomponentiger Kleb- oder Dichtstoff auf dem Bausektor.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersion sind deren technisch einfache Herstellung, wobei über die Polyol-Komponenten die Eigenschaften der Polyurethan-Dispersion und der Polyurethan-Filme maßgeschneidert werden können, sowie das ausgezeichnete Trocknungsvermögen und die sonstigen guten anwendungstechnischen Eigenschaften wie Härte und Chemikalienbeständigkeit bei der Verwendung als Bindemittel für hochwertige Lacke und Beschichtungen.

Synthese-Beispiele

Beispiel 1

Fettsäuremodifiziertes Diol (FAM Diol)

In einem Dreihalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurden 564,62 g eines Epoxid-Harzes auf Basis Bisphenol-A mit einer Epoxid-Zahl von $0,555 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ (Handelsname Araldit GY 240 der Fa. Ciba-Geigy) und 879,79 g einer Leinölfettsäure mit einer Säurezahl von $200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und einer Iod-Zahl von $186 \text{ g I}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ (Handelsname Nouracid LE 80 der Fa. Hanf & Nelles) vorgelegt. Nach Zugabe von 1,00 g des Katalysators Tetrabutylammoniumbromid wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung 16 h bei 145 bis 155°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Es wurde folgendes Synthon erhalten:

Aussehen	gelbraunes Harz
Viskosität	$2\,500 \text{ mPa} \cdot \text{s} (20^\circ\text{C})$
Säure-Zahl	$1,2 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
Hydroxyl-Zahl	$122,0 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$
Iod-Zahl	$110 \text{ g I}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$
Molmasse	920

Beispiel 2

Fettsäuremodifiziertes Triol (FAM Triol)

In einem Dreihalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurden 98,70 g Isocyanursäure-tris-(2,3-epoxypropyl)-ester (Fa. Aldrich) mit einer Epoxid-Zahl von $1,009 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ und 279,65 g einer Leinölfettsäure mit einer Säurezahl von $200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ und einer Iod-Zahl von $186 \text{ g I}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ (Handelsname Nouracid LE 80 der Fa. Hanf & Nelles) vorgelegt. Nach Zugabe von 0,50 g des Katalysators Tetrabutylammoniumbromid wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung 12 h bei 150°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Es wurde folgendes Synthon erhalten:

Aussehen	gelbraunes Harz
Viskosität-Brookfield	20 000 mPa·s
Säure-Zahl	4,0 mg KOH·g ⁻¹
Hydroxyl-Zahl	134,6 mg KOH·g ⁻¹
Iod-Zahl	134 g I ₂ ·100 g ⁻¹
Molmasse	1 250

Beispiel 3

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis FAM-Diol und Polyether im Verhältnis 80 : 20

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 80,00 g FAM-Diol ähnlich Beispiel 1 mit einer Hydroxyl-Zahl von 114,7 mg KOH·g⁻¹, 20,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P1010 der Fa. Dow), 3,00 g Trimethylolpropan, 10,00 g Dimethylolpropionsäure und 20,00 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von 66,07 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 1,40). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 3,73 Gew.-% (Theorie: 3,69 Gew.-%) gefunden. Das Prepolymer wurde dann mit 25,00 g N-Methylpyrrolidon verdünnt, unter intensivem Rühren mit 0,05 Gew.-% Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 Gew.-% Octa-Soligen Kobalt 7 % Aqua und 0,50 Gew.-% Octa-Soligen Calcium 10 % (Handelsnamen der Fa. Borchers) bezogen auf das feste Prepolymer siccativiert und anschließend mit der erforderlichen Menge an Triethylamin neutralisiert.

Dispergierung und Kettenverlängerung:

190,00 g des Prepolymers wurden anschließend unter intensivem Rühren in 247,10 g demineralisiertem Wasser dispergiert und zum Aufbau der

Molekularmasse mit der erforderlichen Menge an Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	opake Flüssigkeit
Feststoff-Gehalt	36,3 Gew.-%
pH	7,8
Viskosität - Brookfield	70 mPa·s (20 °C)
Mittlere Partikel-Größe	136 nm
NMP-Gehalt	8,7 Gew.-%
Iod-Zahl	22 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹

Beispiel 4

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis FAM-Diol, FAM-Triol und Polyether im Verhältnis 80 : 10 : 10

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 80,00 g FAM-Diol aus Beispiel 1 mit einer Hydroxyl-Zahl von 122,0 mg KOH·g⁻¹, 10,00 g FAM-Triol aus Beispiel 2 mit einer Hydroxyl-Zahl von 134,6 mg KOH·g⁻¹, 10,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P1010 der Fa. Dow), 3,00 g Trimethylolpropan, 11,00 g Dimethylolpropionsäure und 20,00 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von 74,86 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 1,50). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 4,23 Gew.-% (Theorie: 4,52 Gew.-%) gefunden. Das Prepolymer wurde dann mit 25,00 g N-Methylpyrrolidon verdünnt, unter intensivem Rühren mit 0,05 Gew.-%

Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 Gew.-% Octa-Soligen Kobalt 7 % Aqua und 0,50 Gew.-% Octa-Soligen Calcium 10 % (Handelsnamen der Fa.

Borchers) bezogen auf das feste Prepolymer siccativiert und anschließend mit der erforderlichen Menge an Triethylamin neutralisiert.

Dispergierung und Kettenverlängerung:

215,00 g des Prepolymers wurden anschließend unter intensivem Rühren in 247,30 g demineralisiertem Wasser dispergiert und zum Aufbau der Molekular-Masse mit der erforderlichen Menge an Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	opake Flüssigkeit
Feststoff-Gehalt	38,6 Gew.-%
pH	7,5
Viskosität - Brookfield	38,6 mPa·s (20 °C)
Mittlere Partikel-Größe	152 nm
NMP-Gehalt	8,8 Gew.-%
Iod-Zahl	25 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹

Beispiel 5

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis FAM-Diol, FAM-Triol und Polyether im Verhältnis 70 : 10 : 20

Synthese des Prepolymers:

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 70,00 g FAM-Diol aus Beispiel 1 mit einer Hydroxyl-Zahl von 122,0 mg KOH·g⁻¹, 10,00 g FAM-Triol aus Beispiel 2 mit einer Hydroxyl-Zahl von 134,6 mg KOH·g⁻¹, 20,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P1010 der Fa. Dow), 3,00 g Trimethylolpropan, 12,00 g Dimethylolpropionsäure und 20,00 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von 82,19 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 1,60). Der Verlauf der

Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 5,38 Gew.-% (Theorie: 5,36 Gew.-%) gefunden. Das Prepolymer wurde dann mit 25,00 g N-Methylpyrrolidon verdünnt, unter intensivem Rühren mit 0,05 Gew.-% Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 Gew.-% Octa-Soligen Kobalt 7 % Aqua und 0,50 Gew.-% Octa-Soligen Calcium 10 % (Handelsnamen der Fa. Borchers) bezogen auf das feste Prepolymer siccativiert und anschließend mit der erforderlichen Menge an Triethylamin neutralisiert.

Dispergierung und Kettenverlängerung:

230,00 g des Prepolymers wurden anschließend unter intensivem Rühren in 255,90 g demineralisiertem Wasser dispergiert und zum Aufbau der Molekular-Masse mit der erforderlichen Menge an Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	opake Flüssigkeit
Feststoff-Gehalt	39,3 Gew.-%
pH	7,5
Viskosität - Brookfield	330 mPa·s (20 °C)
Mittlere Partikel-Größe	287 nm
NMP-Gehalt	8,6 Gew.-%
Iod-Zahl	24 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹

Beispiel 6

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersion auf Basis FAM-Diol, FAM-Triol und Polyether im Verhältnis 65 : 15 : 20

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 65,00 g FAM-Diol aus Beispiel 1 mit einer Hydroxyl-Zahl von 122,0 mg KOH·g⁻¹, 15,00 g FAM-Triol aus Beispiel 2 mit einer Hydroxyl-Zahl von 134,6 mg KOH·g⁻¹, 20,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P1010 der Fa. Dow), 3,00 g

Trimethylolpropan, 13,00 g Dimethylolpropionsäure und 20,00 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von 85,04 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde ($\text{NCO}/\text{OH} = 1,60$). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 5,30 Gew.-% (Theorie: 5,48 Gew.-%) gefunden. Das Prepolymer wurde dann mit 25,00 g N-Methylpyrrolidon verdünnt, unter intensivem Rühren mit 0,05 Gew.-% Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 Gew.-% Octa-Soligen Kobalt 7 % Aqua und 0,50 Gew.-% Octa-Soligen Calcium 10 % (Handelsnamen der Fa. Borchers) bezogen auf das feste Prepolymer siccativiert und anschließend mit der erforderlichen Menge an Triethylamin neutralisiert.

Dispergierung und Kettenverlängerung:

220,00 g des Prepolymers wurden anschließend unter intensivem Rühren in 298,30 g demineralisiertem Wasser dispergiert und zum Aufbau der Molekular-Masse mit der erforderlichen Menge an Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	opake Flüssigkeit
Feststoff-Gehalt	35,7 Gew.-%
pH	7,4
Viskosität - Brookfield	3 000 mPa·s (20 °C)
Mittlere Partikel-Größe	258 nm
NMP-Gehalt	7,6 Gew.-%
Iod-Zahl	22 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹

Vergleichs-Beispiel

Polyurethan-Dispersion auf Basis Bisphenol-A-propoxylat ohne oxidativ trocknende Komponenten

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Bisphenol-A-propoxylat (3,6 PO/Phenol) mit einer Hydroxyl-Zahl von 174 mg KOH·g⁻¹ (Fa. Aldrich), 9,50 g Dimethylolpropionsäure und 10,00 g N-Methylpyrrolidon vorgelegt. Nach Zugabe von 70,29 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 bis 90 °C gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 1,40). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 3,91 Gew.-% (Theorie: 3,83 Gew.-%) gefunden. Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren mit der erforderlichen Menge an Triethylamin neutralisiert.

Dispergierung und Kettenverlängerung:

175,00 g des Prepolymers wurden dann anschließend unter intensivem Rühren in 299,40 g demineralisiertem Wasser dispergiert und zum Aufbau der Molekularmasse mit der erforderlichen Menge an Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	opake Flüssigkeit
Feststoff-Gehalt	27,4 Gew.-%
pH	7,8
Viskosität - Brookfield	1 670 mPa·s (20 °C)
Mittlere Partikel-Größe	222 nm

Tabelle I**Beispiele 7 bis 18**

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen auf Basis FAM-Diol, FAM-Triol und polymeren Polyolen

Die Herstellung der Polyurethan-Dispersionen erfolgte in Analogie zu dem in den Beispielen 3 bis 6 beschriebenen Verfahren.

Beispiel	FAM-Diol [g]	FAM-Triol [g]	TMP [g]	Polymeres Polyol Nr.	DMPA [g]	NCO/ OH	IPDI/ H ₁₂ MDI	NMP [g]	Trockner Nr.
7	80.00	-	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	1
8	80.00	-	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
9	80.00	-	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	-
10	80.00	-	3.00	1	12.00	1.60	100/0	20.00	1
11	80.00	-	4.00	1	12.00	1.60	100/0	45.00	1
12	80.00	-	4.00	1	13.00	1.60	0/100	45.00	1
13	80.00	-	4.00	1	12.50	1.60	50/50	45.00	1
14	80.00	10.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
15	75.00	15.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
16	70.00	20.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
17	80.00	-	3.00	2	10.00	1.40	100/0	45.00	2
18	80.00	-	3.00	3	10.00	1.40	100/0	45.00	2

Polymeres Polyol

- 1 20.00 g Dow Voranol P1010
Polypropylenglykol, $M_n = 1000$ Dalton
- 2 20.00 g Poliolchimica Bester 195
Polyester-Polyol, $M_n = 959$ Dalton
- 3 20.00 g Bayer Desmophen C200
Polycarbonat-Polyol, $M_n = 2000$ Dalton

IPDI/H₁₂MDI

Verhältnis der Äquivalent-Mengen von
Isophorondiisocyanat (IPDI) und
Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI)

Trockner (Gew.-% bezogen auf festes Prepolymer)

- 1 0.30 % Borchers Octa Soligen Trockner 123 Aqua
- 2 0.05 % Borchers Octa Soligen Trockner 123 Aqua
0.15 % Borchers Octa Soligen Kobalt 7% Aqua
0.50 % Borchers Octa Soligen Calcium 10%
- 3 0.12 % OMG Mangan Hydro-Cure III
0.24 % OMG DRI-Rx HF

Tabelle II**Beispiele 7 bis 18**

Selbstvernetzende Polyurethan-Dispersionen auf Basis FAM-Diol, FAM-Triol und polymeren Polyolen

Beispiel	NCO-Gehalt Th. / Gef. [Gew.-%]	Feststoff- Gehalt [Gew.-%]	pH	Viskosität (20 °C) [mPas]	Partikel-Größe Mittl. Durchm. [nm]	Iod-Zahl [gI ₂ ·(100g) ⁻¹]	NMP-Gehalt [Gew.-%]
7	3.66 / 3.74	37.8	8.3	2500	36	18	9.1
8	3.69 / 3.71	37.3	7.7	90	126	23	9.0
9	3.47 / 3.49	37.6	7.8	70	120	23	9.1
10	5.36 / 5.28	37.2	8.1	450	36	19	3.6
11	5.37 / 5.26	38.8	7.8	100	34	19	8.4
12	5.17 / 5.11	37.6	7.9	50	32	18	7.4
13	5.31 / 5.12	36.0	7.8	25	33	21	7.4
14	3.31 / 3.39	37.3	7.6	100	120	24	8.9
15	3.25 / 3.49	32.9	8.0	260	166	22	7.9
16	3.26 / 3.35	36.0	7.6	110	116	24	8.6
17	3.65 / 3.57	38.3	7.7	40	146	22	9.2
18	3.89 / 3.89	37.3	7.6	50	183	22	9.0

Der NCO-Gehalt Theorie/Gefunden bezieht sich auf das Polyurethan-Prepolymer vor der Neutralisation und Siccativierung.
Alle weiteren Daten beziehen sich auf die Polyurethan-Dispersion nach Neutralisation, Siccativierung, Dispergierung und Ketten-Verlängerung

Anwendungs-Beispiele

Richt-Rezeptur für Parkett-Lacke auf Basis der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen

Bestandteile	Mengen
Polyurethan-Dispersion	98.2 g
Entschäumer Byk ChemieBYK-024	0.8 g
Tensid Air Products Surfynol 104E	0.5 g
Netzmittel Du Pont Zonyl FSN	0.1 g
Verdicker Rohm & Haas Acrysol RM8	0.4 g

Tabelle III

Härte nach König von Parkett-Lacken auf Basis der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen (Anfangs-Härte)

Basis Beispiel	Härte nach König [s] (Schichtdicke 100 bis 200 µm)			
	12 h	24 h	4 d	6 d
3	15	39	96	96
4	14	38	82	96
5	15	18	87	98
6	20	40	105	106
Vergleich ¹⁾	15	25	46	49

¹⁾ Zeneca Resins NeoRez R-2001
handelsübliche, fettsäuremodifizierte und oxidativ trocknende
Polyurethan-Dispersion
Feststoff-Gehalt: 35 Gew.-%, NMP-Gehalt: 9,8 Gew.-%

Tabelle IV

Härte nach König von Parkett-Lacken auf Basis der erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen (Übersicht)

Basis Beispiel	Härte nach König [s] (Schichtdicke 100 bis 200 µm)		
	6 d	12 d	16 d
3	96	103	109
4	96	115	117
5	98	120	120
6	106	144	144
7	48	58	58
8	19	23	23
9	72	83	83
10	73	85	85
11	92	111	111
12	70	80	80
13	110	114	114
14	18	22	23
15	19	25	25
16	22	29	32
17	29	36	36
18	65	94	94
Vergleichs-Beispiel	25	25	25
Vergleich ¹⁾	49	77	79

Die Chemikalien-Resistenz der aus den erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen hergestellten Lacke und Beschichtungen ist durchwegs gut bis sehr gut. Getestet wurde die Beständigkeit gegenüber 2-Butanon (MEK), 2-Propanol/Methanol/Wasser = 48 : 48 : 4 Gew.-%, Wasser, Natronlauge 20 Gew.-%, Essigsäure 20 Gew.-%.

Die Trocknungs-Charakteristik der aus den erfindungsgemäßen selbstvernetzenden Polyurethan-Dispersionen hergestellten Lacke und Beschichtungen kann durch die Wahl der zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente (A), der

Polyol-Komponente (B), der Polyisocyanat-Komponente (C) und der Siccativ-Komponente (F) maßgeschneidert und an die jeweiligen Erfordernisse angepaßt werden.

Patentansprüche

1. Selbstvernetzende hochmolekulare Polyurethan-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Diolen und/oder Triolen, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Umsetzungskomponenten

(A) 4 bis 30 Gew.-% einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente bestehend aus mindestens einem ungesättigten Fettsäure-Derivat bzw. Fettsäureepoxyester mit zwei oder drei reaktiven Hydroxyl-Gruppen

(B) 2 bis 11 Gew.-% einer Polyol-Komponente bestehend aus

(i) 0 bis 1,5 Gew.-% eines niedermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekular-Masse von 60 bis 150 Dalton

(ii) 0,8 bis 6 Gew.-% eines höhermolekularen Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekular-Masse von 500 bis 4 000 Dalton

(iii) 1,2 bis 3,5 Gew.-% eines anionisch modifizierten Polyols mit zwei oder mehreren reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen

(C) 8 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat oder Polyisocyanat-Derivat mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen

(D) 0 bis 10 Gew.-% einer Solvens-Komponente bestehend aus mindestens einem gegenüber Polyisocyanaten inerten und mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Solvens

(E) 0,5 bis 3 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente bestehend aus einer Base auf Basis eines Amins oder Hydroxids

(F) 0 bis 0,5 Gew.-% einer Siccativ-Komponente bestehend aus mindestens einem wasseremulgierbaren Aktiv- oder Hilfstrockenstoff

(G) 0,5 bis 3 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente bestehend aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren reaktiven Amino-Gruppen

sowie als Rest Wasser enthält.

2. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Iod-Zahl im Bereich von 100 bis $150 \text{ g I}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, eine Hydroxyl-Zahl von 120 bis $150 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ sowie eine Säure-Zahl von 1 bis $5 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ besitzt.

3. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Viskosität von 2 500 bis 25 000 mPa·s (20 °C) aufweist.

4. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit zwei oder drei gegenüber Fettsäuren reaktiven Epoxid-Gruppen darstellt.

5. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein Umsetzungsprodukt aus maximal dreifach ungesättigten Fettsäuren mit einer Iod-Zahl von 170 bis $190 \text{ g I}_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ sowie aliphatischen oder aromatischen Epoxidharzen bzw. Polyepoxiden mit einer Epoxidzahl $> 0,5 \text{ eq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ ist.

6. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) (i) aus einem niedermolekularen Polyol mit einer Molekular-Masse von 90 bis 140 Dalton besteht.

7. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) (ii) aus polymeren Polyolen ausgewählt aus der Gruppe Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole, Polycaprolacton-Polyole sowie Polycarbonat-Polyole besteht.
 8. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente (B) (ii) um lineare bzw. difunktionelle Polypropylenglykole handelt.
 9. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) (ii) eine Molekular-Masse von 1 000 bis 2 000 Dalton aufweist.
 10. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) (iii) eine Bishydroxyalkancarbonsäure darstellt.
 11. Polyurethan-Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Bishydroxyalkancarbonsäure um Dimethylolpropionsäure handelt.
 12. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) (iii) eine Molekular-Masse von 100 bis 200 Dalton besitzt.
 13. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisations-Komponente (E) aus Ammoniak oder tertiären Aminen besteht.
 14. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisations-Komponente (E) ein Alkalihydroxid darstellt.
-

15. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisations-Komponente (E) in einer solchen Menge vorhanden ist, daß der Neutralisationsgrad bezüglich der freien Carboxyl-Gruppen bei 80 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 90 bis 100 Equivalent-%, liegt.
16. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Siccativ-Komponente (E) um Metallseifen oder Metallsalze handelt.
17. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerungs-Komponente (G) in einer solchen Menge vorliegt, daß der Kettenverlängerungs-Grad 50 bis 100 Äquivalenz-%, vorzugsweise 70 bis 100 Äquivalenz-%, bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Prepolymers beträgt.
18. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente (A) in einer Menge von 12 bis 20 Gew.-%, die Komponente (B) (i) 0,4 bis 1 Gew.-%, die Komponente (B) (ii) 1,6 bis 5 Gew.-%, die Komponente (B) (iii) 1,6 bis 3 Gew.-%, die Komponente (C) 12 bis 20 Gew.-%, die Komponente (D) 7 bis 9 Gew.-%, die Komponente (E) 1 bis 2 Gew.-%, die Komponente (F) 0,1 bis 0,5 Gew.-%, die Komponente (G) 1 bis 2 Gew.-% sowie als Rest Wasser enthält.
19. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO/OH-Äquivalent-Verhältnis der Komponenten (A), (B) und (C) im Bereich 1,2 bis 2,0, vorzugsweise im Bereich von 1,4 bis 1,8, liegt.
20. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 55 Gew.-%, beträgt.

21. Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Harz eine Molekular-Masse von 50 000 bis 100 000 Dalton aufweist.
22. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) die Komponenten (A) bis (C) in der Solvens-Komponente (D) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Prepolymer umsetzt,
 - b) anschließend das Prepolymer aus Stufe a) mit der Neutralisationskomponente (E) und der Siccativ-Komponente (F) reagieren läßt und schließlich
 - c) das Prepolymer entsprechend Stufe b) in Wasser dispergiert und durch Umsetzung mit der Kettenverlängerungs-Komponente (G) die hochmolekulare Polyurethan-Dispersion aufbaut.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsstufe a) bei 60 bis 120 °C, vorzugsweise bei 80 bis 100 °C, durchgeführt wird.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 22 und 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionsstufe a) in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) bis (D) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators durchführt.
25. Verwendung der Polyurethan-Dispersion nach den Ansprüchen 1 bis 21 als Bindemittel für einkomponentige Lacke oder Beschichtungen der Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z. B. Beton, Holz und Holzwerkstoffen, Papier, Metall und Kunststoffen sowie für einkomponentige Kleb- oder Dichtstoffe im Bausektor.

Zusammenfassung

Es wird eine selbstvernetzende hochmolekulare Polyurethan-Dispersion auf Basis von oxidativ trocknenden Diolen und/oder Triolen beschrieben, welche aus den Umsetzungskomponenten (A) einer zur oxidativen Trocknung befähigten ungesättigten Fettsäure-Komponente, (B) einer Polyol-Komponente, (C) einer Polyisocyanat-Komponente, (D) einer Solvens-Komponente, (E) einer Neutralisations-Komponente, (F) einer Siccativ-Komponente, (G) einer Kettenverlängerungs-Komponente sowie als Rest Wasser besteht. Die Vorteile dieser Polyurethan-Dispersion sind deren technisch einfache Herstellung, wobei über die Polyol-Komponenten die Eigenschaften der Polyurethan-Dispersion und der Polyurethan-Filme maßgeschneidert werden können, sowie das ausgezeichnete Trocknungsvermögen und die sonstigen guten anwendungstechnischen Eigenschaften wie Härte und Chemikalienbeständigkeit bei der Verwendung des Bindemittels für hochwertige Lacke und Beschichtungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.